

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-081396

(43)Date of publication of application : 14.04.1987

(51)Int.Cl. C07F 11/00
 C10M139/00
 // C10N 10:12
 C10N 30:00
 C10N 30:06
 C10N 30:10
 C10N 30:12
 C10N 40:00

(21)Application number : 60-221397

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 04.10.1985

(72)Inventor : KATO HIDEKATSU
 SHOJI YOSHIKAZU
 TANAKA NORIYOSHI
 KONISHI MASANORI
 KAMAKURA TAMIJI

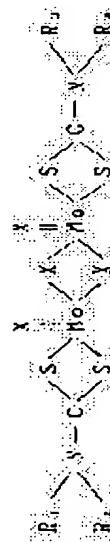
(54) MOLYBDENUM DITHIOCARBAMATE

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound shown by the formula
 (R1 and R2 are 4W13C hydrocarbon; R3 and R4 are
 8W24C hydrocarbon; X is O or S; with the proviso
 that R1 and R2 are different from R3 and R4).

USE: An additive for a lubricant for engine oils, etc.
 Having improved catalytic nontoxicity for exhaust
 gas cleaning, wear preventing properties, friction
 relaxing properties and solubility in a base oil, etc.,
 acting effectively in a wide temperature and having a
 wide range of uses.

PREPARATION: For example, an aqueous solution or
 aqueous suspension containing preferably equimolar
 amounts of molybdenum trioxide or an alkali metallic
 salt or ammonium salt of molybdic acid and an alkali
 hydrosulfide or an alkali sulfide shown by the formula
 M2S (M is alkali metal or ammonium) is adjusted to
 0.5W8 pH, incorporated with carbon disulfide and a secondary amine [e.g., di(2-
 ethylhexyl)amine, etc.] and kept at $\geq 80^{\circ}$ C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision]

of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-81396

⑪ Int. Cl.⁴

C 07 F 11/00
C 10 M 139/00

識別記号

庁内整理番号

B-7055-4H
Z-2115-4H※

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 モリブデンジチオカーバメート

⑮ 特 願 昭60-221397

⑯ 出 願 昭60(1985)10月4日

⑰ 発 明 者 加 藤 英 勝 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

⑱ 発 明 者 東 海 林 義 和 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

⑲ 発 明 者 田 中 典 義 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

⑳ 発 明 者 小 西 正 則 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

㉑ 出 願 人 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

㉒ 代 理 人 弁理士 古 谷 馨

最終頁に続く

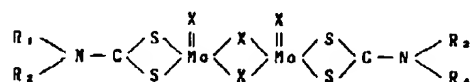
明 細 書

1. 発明の名称

モリブデンジチオカーバメート

2. 特許請求の範囲

1. 一般式、



(式中R₁, R₂は炭素原子数4~13の炭化水素基、R₃, R₄は炭素原子数8~24の炭化水素基で、R₁とR₂とは同一でも異なっているもよく、R₃とR₄とは同一でも異なっているもよいが、R₁はR₃ともR₄とも異なっており、R₂もR₃ともR₄とも異なっているものである。XはOまたはSで4個のXは同一でも異なっているもよい。)で示されるモリブデンジチオカーバメート。

2. R₁, R₂がオクチル基で、R₃, R₄がドデシル基またはトリデシル基である特許請求の範囲第1項記載のモリブデンジチオカーバメート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は潤滑剤添加剤として有用な新規なモリブデンジチオカーバメート化合物に関するものである。

特に本発明は、酸化防止性、摩耗防止性、摩擦緩和性、金属腐食性に優れ、かつ、鉱油等の基油への溶解性に優れ、広範囲の温度で有効なモリブデン含有潤滑剤添加剤として有用な化合物に関するものである。

(従来の技術及び問題点)

従来、エンジン油等用の潤滑添加剤としては、種々の組成物が知られているが、近年省資源、省エネルギーの観点から潤滑剤添加剤に要求される性能は増々厳しくなっている。摩耗防止性等の改善には、従来からジンクジチオホスフェート(以下ZDTPという)が汎用的に使用されており、又、特公昭40-8426号、特公昭44-27366号或いは特開昭56-110796号公報等に関連されている様に、ジアルキルホスホロジチオン酸硫化オキシモリブデン(以下Mo-DTPという)

も使用されている。

しかしながら、これらZDTP、Mo-DTPはいずれもリン原子を含有するものである。

近年、大気汚染の防止対策の一環として自動車排気の浄化が義務付けられ、技術的対策として、ガソリン自動車の排気管に排気浄化触媒を取り付け、排気を浄化し、規制に対応するという方法が一般に行われている。

ところがエンジン内ではガソリン等の燃料とともに一部のエンジン油も燃焼する為、エンジン油中に排気浄化触媒の触媒毒を含んでいると、触媒が被毒され性能が低下する為、高価な触媒を交換しなければならず、資源的、経済的に大きな問題となる。

この触媒を被毒する性質としてZDTP、Mo-DTPに含有されるリンが問題となっており、年々使用濃度が減少される傾向にある。

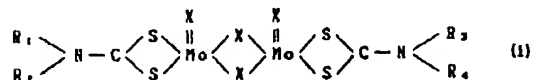
特にZDTPは単独でその効果を発揮するには1～2重量%の配合が必要であり、対応して、リン濃度も高くならざるを得ない。

いう大きな欠点を有している。又、その熱分解温度も高く狭い温度範囲で分解する為、化合物によって用途が限定されるという欠点を有している。

(問題点を解決するための手段)

本発明は非対称型の混合アルキル基を持つ新規なモリブデンジチオカーバメートを提供し、これを使用する事により、従来から使用されているZDTP或いはモリブデン含有潤滑剤添加剤よりも優れた排気ガス浄化触媒被毒性、摩耗防止性、摩擦緩和性、基油への溶解性を有し、かつ広い温度範囲で有効に働く、用途範囲の広い潤滑剤添加剤を提供しようとするものである。

本発明の化合物は、一般式



(式中R₁、R₂は炭素原子数4～13の炭化水素基、R₃、R₄は炭素原子数8～24の炭化水素基で、R₁とR₂とは同一でも異なってもよく、R₃とR₄とは同一でも異なってもよいが、R₁はR₃、

又、Mo-DTPはZDTPに比較してより低濃度でその効果を発揮する為、リン濃度としては比較的低いレベルのところで使用可能であるが、その影響はゼロではなく、かつ、相乗効果を出す為に他の添加剤を配合する場合、その添加剤がリンを含むものである場合は、総リン含量の問題から配合量が規制されてしまう。

又、このMo-DTPは、公知のものすべて、熱分解温度が低く、耐熱性の良いものでも250℃以下ではほぼ完全に分解してしまう。その為、高温で長時間使用される潤滑油では有効成分の減少が激しい等の欠点を有している。

一方、モリブデンジチオカーバメート型の化合物も多く報告されている(特公昭49-6362号、特公昭51-964号、特公昭53-31646号、特公昭56-12638号各公報他)。

しかし、これらの化合物は触媒被毒という点では問題ないもののそれぞれ潤滑性が不満足、金属腐食性が大きい等の欠点を有する上、共通の問題として鉱油等の基油への溶解性が悪いと

ともR₃とも異なっており、R₂もR₃ともR₄とも異なっているものである。XはOまたはSで4個のXは同一でも異なってもよい。)で示されるモリブデンジチオカーバメートであり、潤滑剤添加剤として極めて有用なものである。

一般式(1)中R₁、R₂で示される炭化水素基としてはn-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、ドデシル基、トリデシル基のようなアルキル基、シクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基のような脂環族基、ベンジル基、4-メチルベンジル基のような芳香族基などが、又R₃、R₄で示される炭化水素基としてはn-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-デシル基、ドデシル基、トリデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基のようなアルキル基、ヘキサデセン基、オクタデセン基のようなアルケニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基のような芳香族基などが実用的なものとして例示される。この中で、特に好ましいも

のとしては、 R_1 , R_2 としては n -オクチル基、2-エチルヘキシル基、 R_3 , R_4 としてはドデシル基、トリデシル基が挙げられる。

一般式(I)中、 X で示される部分は酸素原子或いは硫黄原子であり、 $O/S=1/3 \sim 3/1$ 程度の間である事が望ましい。

一般式(I)の化合物を得る方法としては例えば本発明者の一部が発明し、特公昭55-40593号、同56-12638号、同58-50233号公報に開示されている含モリブデン化合物の製造方法を用いることができ、具体的には、三酸化モリブデン又はモリブデン酸のアルカリ金属若しくはアンモニウム塩(A)と水硫化アルカリ又は一般式 M_2S (式中、 M はアルカリ金属又はアンモニウム基)で示される硫化アルカリ(B)とをモル比1:0.005~1:4の割合で含む水溶液又は水懸濁液のpHを0.5~8に調整し、次いで二酸化炭素と二級アミンを加えて温度を80℃以上に保持する事によって得ることができる。

本発明の化合物の製造に使用されるモリブデ

ン酸のアルカリ金属塩としては、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸ヘテロポリ酸等を挙げることができる。

本発明の化合物の製造に使用される水硫化アルカリ又は一般式 M_2S (式中、 M はアルカリ金属又はアンモニウム基)で示される硫化アルカリ(B)としては、硫化ソーダ、硫化カリ、硫化アンモニウム等が用いられる。

又これらと同様に、対応する水酸化アルカリの水溶液中に硫化水素ガスを導入して得られる水溶液も用いられる。

三酸化モリブデン又はモリブデン酸のアルカリ金属若しくはアンモニウム塩(A)と水硫化アルカリ又は一般式 M_2S で示される硫化アルカリのモル比としては1:0.005~1:4であるのが良く、ほぼ等モル使用するのが特に好ましい。

本発明の化合物に使用される二級アミンは一般式(I)中の R_1 , R_2 及び R_3 , R_4 に相当するもので、前記 $R_1 \sim R_4$ として例示した炭化水素基等を有するものが使用される。又この場合の R_1 , R_2 は同

一でも異なっても良く R_3 , R_4 も同様である。

又、本発明の化合物を合成する場合、2種類のアミンを同時使用すると本発明品の他に、同一のアルキル基を持つものが副生するが、潤滑剤として使用する場合には特に分離する必要はなく、本発明品の可溶化力によって全体として溶解性の良好な組成物となる。

本発明の化合物は潤滑剤添加剤として有用である。潤滑剤は通常基油又は基剤、用途に応じて添加される各種添加剤等から構成されており、本発明の化合物は、これらの基油・基剤、添加剤と適宜併用することができる。

本発明の化合物を潤滑剤に使用する場合、一般的にはモリブデン含有化合物が潤滑剤中に50~1500ppm、好ましくは150~1000ppm添加されるのが良く、そのうち本発明の化合物が40重量%以上添加されているのがよい。

基油・基剤としては、天然油には動物油や植物油、石油から得られた油及びパラフィン系、ナフテン系またはこれらの混合物などが挙げら

れる。

合成潤滑剤油には、オレフィンの重合体及び共重合体(例えばポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン・イソブチレン共重合体、塩化ポリブチレン、ポリ(1-ヘキセン)、ポリ(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)等及びこれらの混合物)、アルキルベンゼン(例えばドデシルベンゼン、テトラドデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)ベンゼン等)、ポリフェニル(例えばビフェニル、テルフェニル、アルキルポリフェニル等)、アルキルジフェニルエーテル及びアルキル硫化ジフェニル並びにこれらの誘導体、類似体及び同族体等のような炭化水素油及びハロゲン置換炭化水素油が含まれる。エチレンオキシド又はプロピレンオキシドの重合によって得られた油、これらのポリオキシアルキレンポリマーのアルキル及びアリールエーテル、又これらの1価又は多価カルボン酸エステル又はジエステルが挙げられる。又、ジカルボン酸(例えば、フタル酸、

コハク酸、アルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸、セバシン酸、アジピン酸、リノール酸二量体等)と種々のアルコールのエステルが含まれる。又、有用なエステルとしては、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール等の多価アルコールエーテルから造られるエステルも含まれる。又、ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシ又はポリアリーロキシシロキサン油及びケイ酸塩油のようなケイ酸系油、リンを含む酸の液状エステル(TCP、TOP、デシルホスホン酸のジエチルエステル)などが含まれる。

用途に応じて添加される各種添加剤としては、例えば灰生成又は無灰タイプの補助清浄剤及び分散剤、腐食及び酸化防止剤、流動点降下剤、極圧剤、油性剤、着色剤及び消泡剤等が挙げられる。

灰生成清浄剤は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硫酸、カルボン酸、又はオレフィン

ポリマーを三酸化リン、五硫化リン、三塩化リンと硫黄等のリン化剤で処理して得られる炭素とリンが直接結合している結合を少なくとも一つ有する有機リン酸等の脂溶性の中性又は塩基性塩に代表される。最もよく用いられるものはナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム及びバリウムの塩である。

無灰清浄剤としては、カルボン酸系分散剤、アミン分散剤、マンニヒヒ分散剤、デシルメタクリレート、ビニルデシルエーテル及び大きな分子量のオレフィン等のような脂溶性のモノマーとアミノアルキルアクリレート等のような極性のある置換基を含むモノマーとの共重合体が挙げられる。

油性剤、極圧剤、腐食及び酸化防止剤は次のようなものに代表される。

- 1) 塩化脂肪族炭化水素
- 2) 二硫化ベンジル、二硫化ビス(クロロベンジル)、四硫化ジブチル、オレフィン酸の硫

化メチルエステル、硫化アルキルフェノール、硫化ジペンテン及び硫化テルペンの有機硫化物及びポリ硫化物

- 3) 硫化リンとテレピン及びオレフィン酸メチルの反応生成物のようなリン硫化炭化水素
- 4) 亜リン酸のジブチル、ジヘプチル、ジシクロヘキシル、ペンチルフェニル、ジペンチルフェニル、ジオクチル、トリデシル、ジステアリル、ジメチルナフチル、ジイソブチル置換フェニル等の二炭化水素及び三炭化水素亜リン酸エステルを主に含むリンエステル、トリクレジルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ノニルフェニルホスフェート等のリン酸エステル
- 5) ジオクチルカルバミン酸亜鉛、ジイソミルジチオカルバミン酸亜鉛及びヘプチルフェニルジチオカルバミン酸バリウム、ジイソミルジチオカルバミン酸アンチモン等のチオカルバミン酸金属塩

- 6) ジシクロヘキシルホスホロジチオ酸亜鉛、ジオクチルホスホロジチオ酸亜鉛、ジ(ヘプチルフェニル)ホスホロジチオ酸バリウム、ジノニルホスホロジチオ酸カドミウム、及び五硫化リンとイソプロピルアルコール及びn-ヘキシルアルコールの等モル量混合物との反応により得られるホスホロジチオ酸の亜鉛塩等のようなホスホロジチオ酸の第Ⅱ族金属塩、ジ2-エチルヘキシルホスホロジチオン酸硫化オキシモリブデン、ジ-n-ブチルホスホロジチオン酸硫化オキシモリブデン等のようなホスホロジチオン酸硫化オキシモリブデン塩
- 7) オレイルアルコール、ステアリルアルコール、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸のような油性剤

本発明の化合物を使用した潤滑剤の用途としては、特に限定されず、具体的用途としては、自動車及びトラックエンジン、2サイクルエンジン、航空機用ピストンエンジン、船舶用及び

機関車用ディーゼルエンジン等を含む火花点火式及び圧縮点火式の内燃機関のクランクケース潤滑油、またガスエンジン、定置動力エンジン及びタービン等の潤滑油、自動トランスミッション液体、トランスアクスル潤滑剤、ギヤ潤滑剤、金属加工潤滑剤、水圧液体及び他の潤滑油やグリース組成物等を例示することができる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

反応器に水 300 ml、モリブデン酸ナトリウム 1.0 モル、硫化ナトリウム 1.0 モルを入れ、攪拌しながら 20% 硫酸により pH を 2.8 に調整した。ジ(2-エチルヘキシル)アミン 0.5 モルとジ(トリデシル)アミン 0.5 モル及び二硫化炭素 1.0 モルを加え 30 分間常温で攪拌した後、95~102℃で 4 時間反応させた。反応終了後固形物をメタノールで洗浄し、乾燥して緑色固形物を収率 89.0% で得た。元素分析の結果は

して n-ヘキサン/ベンゼンを用い、分別・精製し、90% の純度の液状精製物を得た。精製物の赤外線吸収スペクトルを第 2 図に示す。

実施例 2

反応器に水 100 ml、モリブデン酸ナトリウム 0.3 モルを入れ、攪拌しながら 40% 水酸化ナトリウム 0.4 モルを添加した。20% 硫酸により pH を 3.5 に調整した後、ジ(2-エチルヘキシル)アミン 0.15 モルとジラウリルアミン 0.15 モル、及び二硫化炭素 0.3 モルを加え、95~102℃で 8 時間反応させた。反応終了後、固形物をメタノールで洗浄し、乾燥して緑褐色固形物を収率 81.8% で得た。元素分析の結果は Mo:16.1%, S:17.2%, N:3.2% であった。高速液体クロマトによるピーク面積比は $C_8-C_{12}:C_8-C_{12}:C_{12}-C_{12} = 50:25:25$ であった。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法で、ジ(トリデシル)アミンの替わりにジ(ステアリル)アミンを用いて反応を行い緑褐色固形物を収率 93.7% で

得た。元素分析の結果は Mo:15.6%, S:17.2%, N:2.6% であった。高速液体クロマト分析の結果を第 1 図に示す。

尚、高速液体クロマト分析は以下の条件で行った。

装置 Shimadzu LC-3A, カラム Zorbax-SIL4.6 mm × 25 cm, 溶媒 ベンゼン/ヘキサン = 1/1 (Vol), 流量 1.2 ml/min, 検出器 Shimadzu SPD-2A, 290 nm. 尚、第 1 図において、A のピークは R_1, R_2, R_3, R_4 がともにトリデシル基のもの(以下 $C_{12}-C_{12}$ と略記)、B のピークは R_1, R_2 が 2-エチルヘキシル基、 R_3, R_4 がトリデシル基のもの(以下 C_8-C_{12} と略記)、C のピーク(5本)は R_1, R_2, R_3, R_4 がともに 2-エチルヘキシル基のもの(以下 C_8-C_8 と略記)のピークを示す。

第 1 図から明らかなように、生成物は $C_8-C_{12}, C_8-C_8, C_{12}-C_{12}$ の混合物であった。又、UV 検出器(290 nm)を使用した場合のピーク面積比は $C_8-C_{12}:C_8-C_8:C_{12}-C_{12} = 50:25:25$ であった。又一般式(1)中の X は $S/O = 2/2$ が主成分であった。

生成物をシリカゲルカラムを使用し、溶媒と

得た。元素分析の結果は Mo:13.2%, S:15.0%, N:2.2% であった。高速液体クロマトによるピーク面積比は $C_8-C_{12}:C_8-C_8:C_{12}-C_{12} = 48:27:25$ であった。

比較例 1

実施例 1 と同様の方法で、ジ(2-エチルヘキシル)アミンを単独使用し反応を行い、黄褐色固形物を収率 86.7% で得た。元素分析の結果は Mo:19.9%, S:20.3%, N:3.1% であった。

比較例 2

実施例 1 と同様の方法で、ジ(トリデシル)アミンを単独使用し反応を行い、黄褐色固形物を収率 88.6% で得た。元素分析の結果は Mo:16.3%, S:16.8%, N:2.2% であった。

実施例 4

実施例 1, 2, 3 及び比較例 1, 2 で得られた化合物を特スピンドル油に 1% 或いはジイソデシルアジペート(DIDA)に 10%, 70℃で溶解後、室温で 1 週間放置し、沈殿の有無を見た。結果を表 1 に示す。

表 1

使用サンプル	炭 化 水 素 基		特スピン ドル油 1%	DIDA 10%
	R ₁ , R ₂	R ₃ , R ₄		
実施例1で得られた化合物	2-エチル ヘキシル	トリデシル	○	○
実施例2で得られた化合物	2-エチル ヘキシル	ドデシル	○	○
実施例3で得られた化合物	2-エチル ヘキシル	オクタデシル	○	△
比較例1で得られた化合物	2-エチル ヘキシル	2-エチル ヘキシル	×	×
比較例2で得られた化合物	トリデシル	トリデシル	△	×

実施例5

実施例1, 2, 3及び比較例1, 2で得られた化合物の示差熱分析により、分解開始温度と分解終了温度を測定した。

結果を表2に示す。

表 2

使用サンプル	分解開始温度	分解終了温度
実施例1で得られた化合物	90℃	370℃
実施例2で得られた化合物	110℃	350℃
実施例3で得られた化合物	110℃	390℃
比較例1で得られた化合物	310℃	390℃
比較例2で得られた化合物	210℃	330℃

精製物の赤外線吸収スペクトルのチャートである。

実施例6

実施例1～3及び比較例1, 2で得られた化合物を150ニュートラル油にモリブデン含量として0.04重量%溶解し、摩耗防止性をシェル4球試験機で測定した(油温25℃, 120℃, 荷重40kg, 1800回転に於ける30分後の摩耗痕の直径で表示)。

結果を表3に示す。

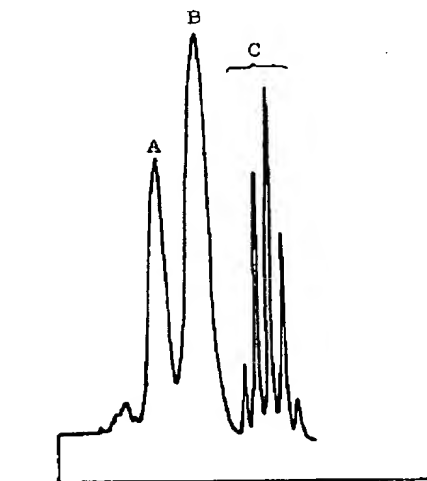
表 3

使用サンプル	摩耗痕直径(mm)	
	25℃	120℃
実施例1で得られた化合物	0.35	0.37
実施例2で得られた化合物	0.38	0.40
実施例3で得られた化合物	0.42	0.43
比較例1で得られた化合物	0.83	0.58
比較例2で得られた化合物	0.67	0.46

4. 図面の簡単な説明

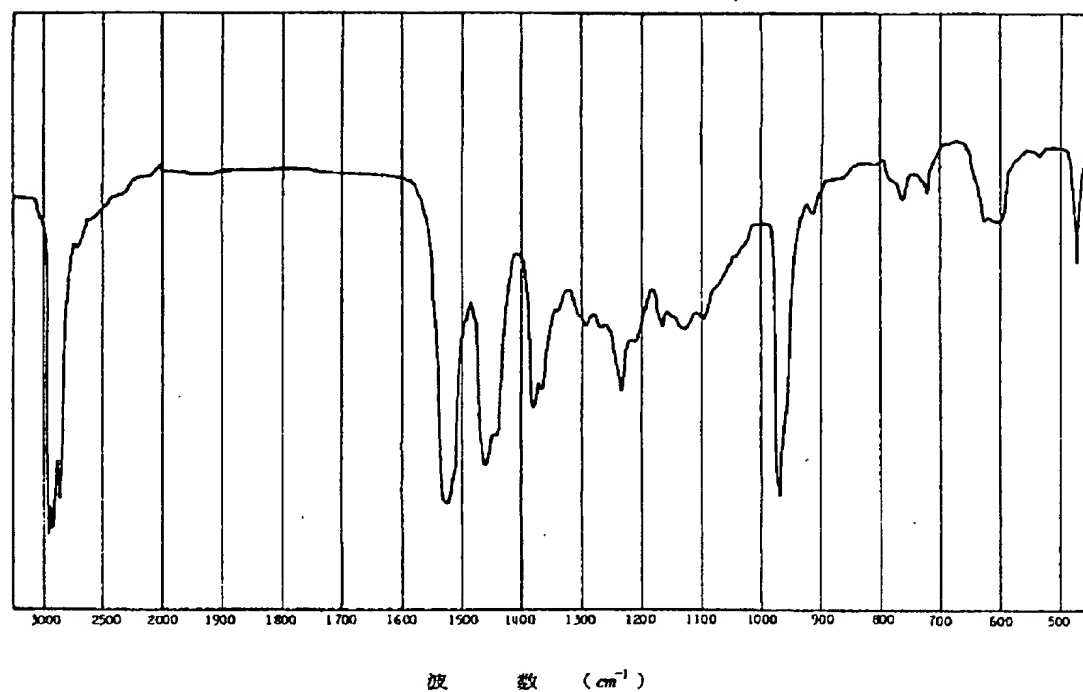
第1図は実施例1の生成物の高速液体クロマト分析のチャートであり、第2図は実施例1の

第 1 図



出願人代理人 古 谷 聖

第 2 図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.¹

// C 10 N 10:12
30:00

30:06

30:10

30:12

40:00

識別記号

庁内整理番号

7824-4H

A-8217-4H

Z-8217-4H

B-8217-4H

⑦発 明 者 鎌 倉

民 次

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社
内